

2. W1294-01

## CLEANING LIQUID AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

Patent number: JP2002270566  
Publication date: 2002-09-20  
Inventor: HAYAMIZU NAOYA; HIRABAYASHI HIDEAKI; MATSUI YOSHITAKA  
Applicant: TOSHIBA CORP  
Classification:  
- international: H01L21/304; C11D3/33; C11D17/08; H01L21/3205  
- european:  
Application number: JP20010062030 20010306  
Priority number(s):

### Abstract of JP2002270566

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cleaning liquid which can remove particles, organic impurities and metal impurities while preventing damage to a device.

SOLUTION: The cleaning liquid contains 0.001% by weight or more of a compound forming a complex with metal containing at least copper or aluminium and 0.001% by weight or more of a surfactant.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-270566

(P2002-270566A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-リ-ト (参考)	
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 B	4 H 0 0 3
	6 2 1		6 2 1 D	5 F 0 3 3
	6 4 2		6 4 2 E	
	6 4 4		6 4 4 C	
C 1 1 D 3/33		C 1 1 D 3/33		
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2001-62030(P2001-62030)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年3月6日(2001.3.6)	(72) 発明者	速水 直哉 神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株 式会社東芝生産技術センター内
		(72) 発明者	平林 英明 神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株 式会社東芝生産技術センター内
		(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 洗浄液および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 デバイスに与えるダメージを抑制しつつ、パーティクル、有機不純物および金属不純物を除去することが可能な洗浄液を提供する。

【解決手段】 少なくとも銅またはアルミニウムを含む金属と錯体を形成する化合物0.001重量%以上と、界面活性剤0.001重量%以上とを含むことを特徴とする。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも銅またはアルミニウムを含む金属と錯体を形成する化合物0.001重量%以上と、界面活性剤0.001重量%以上とを含むことを特徴とする洗浄液。

【請求項2】 前記金属と錯体を形成する化合物は、前記金属とキレート錯体を形成する化合物であることを特徴とする請求項1記載の洗浄液。

【請求項3】 前記金属とキレート錯体を形成する化合物は、アミノカルボン酸であることを特徴とする請求項1記載の洗浄液。

【請求項4】 前記金属とキレート錯体を形成する化合物は、アミノ酢酸または2-キノリンカルボン酸であることを特徴とする請求項1記載の洗浄液。

【請求項5】 さらにアルカリ調整剤を含有することを特徴とする請求項3または4記載の洗浄液。

【請求項6】 半導体基板上の絶縁膜に銅系金属からなる埋込み導電部材を研磨砥粒の存在下で化学機械研磨する方法により形成した後、少なくとも銅を含む金属と錯体を形成する化合物0.001重量%以上と、界面活性剤0.001重量%以上とを含む洗浄液により洗浄することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記洗浄は、回転ブラシまたは超音波の印加による物理的なスクラブを併用してなされることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、洗浄液および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体装置、液晶表示装置または電子部品製造工程において、パーティクルの除去、有機不純物の除去をするためにアンモニアのようなアルカリ剤や界面活性剤を含む洗浄液が使用されている。また、金属不純物を除去するには塩酸、フッ酸を含む洗浄液が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、デバイスの高精細化、よりダメージを受け易い膜材質の使用等に伴って、従来の強酸、強アルカリの洗浄液を使用することができなくなった。

【0004】 本発明は、デバイスに与えるダメージを抑制しつつ、パーティクル、有機不純物および金属不純物を除去することが可能な洗浄液を提供しようとするものである。

【0005】 本発明は、半導体基板の絶縁膜に化学機械研磨法により銅の埋込み導電部材を形成した後、前記絶縁膜表の汚染物質を良好に清浄化することが可能な半導体装置の製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る洗浄液は、少なくとも銅またはアルミニウムを含む金属と錯体を形成する化合物0.001重量%以上と、界面活性剤0.001重量%以上とを含むことを特徴とするものである。

【0007】 本発明に係る半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に銅系金属からなる埋込み導電部材を研磨砥粒の存在下で化学機械研磨する方法により形成した後、少なくとも銅を含む金属と錯体を形成する化合物0.001重量%以上と、界面活性剤0.001重量%以上とを含む洗浄液により洗浄することを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係る洗浄液を詳細に説明する。

【0009】 この洗浄液は、少なくとも銅またはアルミニウムを含む金属と錯体を形成する化合物0.001重量%以上と、界面活性剤0.001重量%以上とを含む組成を有する。

【0010】 前記化合物としては、例えばアミノ酢酸（グリシン）のようなアミノカルボン酸、2-キノリンカルボン酸（キナルジン酸）、2-ピリジンカルボン酸、2,6-ピリジンカルボン酸、キノン、シュウ酸、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシaid（TMAH）等を挙げることができる。特に、前記化合物は少なくとも銅またはアルミニウムを含む金属とキレート錯体を形成する2-キノリンカルボン酸（キナルジン酸）、アミノ酢酸（グリシン）が好ましい。

【0011】 前記化合物の含有量を0.001重量%未満にすると、十分な清浄性能を有する洗浄液を得ることが困難になる。より好ましい前記化合物の含有量は、0.001～3重量%、さらに好ましくは0.05～1.0重量%である。

【0012】 前記界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのような非イオン性界面活性剤、ドデシル硫酸アンモニウムのようなアルキル硫酸アンモニウム、アルキルベンゼン硫酸アンモニウムなどの陰イオン性界面活性剤を挙げることができる。特に、陰イオン性界面活性剤が好ましい。

【0013】 前記界面活性剤の含有量を0.001重量%未満にすると、十分な清浄性能を有する洗浄液を得ることが困難になる。より好ましい前記界面活性剤の含有量は、0.001～3重量%、さらに好ましくは0.05～1.0重量%である。

【0014】 本発明に係る洗浄液は、さらにコリンのような有機アルカリ剤、アンモニアなどのpH調整剤を含有することを許容する。このようなpH調整剤を含有することによって、前記化合物の解離性を促進して少なくとも銅またはアルミニウムを含む金属と錯体形成能を向上することが可能になる。

(3)

【0015】次に、本発明に係る半導体装置の製造方法を説明する。

【0016】（第1工程）まず、基板上の絶縁膜に溝および開口部から選ばれる少なくとも1つの埋込み用部材を形成し、この埋込み用部材を含む全面に銅系金属膜を形成する。

【0017】前記基板としては、例えば半導体基板、ガラス基板等を挙げることができる。

【0018】前記絶縁膜としては、例えばシリコン酸化膜、ボロン添加ガラス膜（BPSG膜）、リン添加ガラス膜（PSG膜）等を用いることができる。この絶縁膜上には、窒化シリコン、炭素、アルミナ、窒化ホウ素、ダイヤモンド等からなる研磨ストップ膜が被覆されることを許容する。

【0019】前記銅系金属としては、銅（Cu）またはCu-Si合金、Cu-Al合金、Cu-Si-Al合金、Cu-Ag合金のような銅合金（Cu合金）等を用いることができる。

【0020】前記銅系金属膜は、例えばスパッタ蒸着、真空蒸着、またはメッキ等により形成される。

【0021】前記半導体基板上的の前記溝および開口部から選ばれる少なくとも1つの埋込み用部材を含む前記絶縁膜に前記銅系金属膜を形成する前に導電性バリア層を形成することを許容する。このような導電性バリア層を前記埋込み用部材を含む前記絶縁膜に形成することによって、Cuのような配線材料膜の形成、エッチバックにより前記導電性バリア層で囲まれた前記溝および開口部から選ばれる少なくとも1つの埋込み用部材に配線層およびビアフィルから選ばれる少なくとも1つの埋め込み導電部材に形成することが可能になる。その結果、配線材料であるCuが前記絶縁膜に拡散するのを前記導電性バリア層で阻止し、Cuによる半導体基板の汚染を防止することが可能になる。

【0022】前記導電性バリア層は、例えばTiN、Ti、Nb、W、WN、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、Ta、Co、Zr、ZrNおよびCuTa合金から選ばれる1層または2層以上から作られる。

【0023】（第2工程）前記基板の銅系金属膜を研磨パッド上で、それらの間に少なくとも研磨砥粒および水を存在させた状態にて研磨して前記銅系金属を埋込み用部材内に埋込み、銅系金属からなる埋込み導電部材、例えば埋め込み配線層を形成する。つづいて、少なくとも銅を含む金属と錯体を形成する化合物0.001重量%以上と、界面活性剤0.001重量%以上とを含む前述した洗浄液により洗浄して主に前記絶縁膜および埋込み導電部材表面のパーティクル、有機不純物および金属不純物を除去する。

【0024】前記研磨砥粒としては、例えばθ-アルミナ、コロイダルアルミナのようなアルミナ、コロイダルシリカのようなシリカ、酸化セリウム等を用いることが

できる。

【0025】前記銅系金属膜と前記研磨パッドの間には、前述した銅と反応して水に実質的に不溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸（第1有機酸）および酸化剤をさらに存在させることを許容する。前記第1有機酸としては、例えば2-キノリンカルボン酸（キナルジン酸）、2-ピリジンカルボン酸、2,6-ピリジンカルボン酸、キノン等を挙げることができる。前記酸化剤としては、例えば過酸化水素（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）、次亜塩素酸ソーダ（NaClO）のような酸化剤を用いることができる。また、前記銅系金属膜と前記研磨パッドの間には前述したカルボキシル基およびヒドロキシル基をそれぞれ1つ持つ有機酸（第2有機酸）を存在させることを許容する。かかる第2有機酸としては、例えば乳酸、酒石酸、マンデル酸およびリンゴ酸等を挙げることができ、これらは1種または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、乳酸が好ましい。

【0026】前記研磨は、例えば次に説明する図1の研磨装置を用いてなされる。すなわち、図1のターンテーブル1上には例えば発泡樹脂から作られた研磨パッド2が被覆されている。研磨砥粒および水を含む研磨組成物（または水を含む研磨組成物）を供給するための供給管3は、前記研磨パッド2の上方に配置されている。上面に支持軸4を有する基板ホルダ5は、研磨パッド2の上方に上下動自在でかつ回転自在に配置されている。

【0027】このような図1に示す研磨装置による研磨は、以下に説明する3つの形態、つまり（1）研磨砥粒および水を含む研磨組成物を研磨パッド上に供給する形態、（2）研磨パッド表面に研磨砥粒を分散・固定し、この研磨パッド上に研磨砥粒を含まず、水を含む研磨組成物を供給する形態、（3）研磨パッドに研磨砥粒を分散・仮固定し、この研磨パッド上に水を含む研磨組成物を供給する形態、のいずれかが採用される。

【0028】（1）研磨砥粒および水を含む研磨組成物を研磨パッド上に供給する形態まず、ホルダ5により基板6上に形成した銅系金属膜が研磨パッド2に対向するように保持する。つづいて、供給管3から研磨砥粒および水を含む研磨組成物7を供給しながら、支持軸4により前記基板6を前記研磨パッド2に向けて所望の荷重を加え、さらに前記ホルダ5およびターンテーブル1を同方向に回転させる。このとき、前記基板の銅系金属膜はこの金属膜と前記研磨パッド間に供給された研磨組成物中の研磨砥粒により研磨される。

【0029】（2）研磨パッド表面に研磨砥粒を分散・固定し、この研磨パッド上に研磨砥粒を含まず、増粘剤および水を含む研磨組成物を供給する形態まず、ホルダ5により基板6上に形成した銅系金属膜が研磨パッド2に対向するように保持する。つづいて、供給管3から研磨砥粒を含まず、水を含む研磨組成物7を供給しながら

(4)

ら、支持軸4により前記基板6を前記研磨パッド2に向けて所望の荷重を加え、さらに前記ホルダ5およびターンテーブル1を同方向に回転させる。このとき、前記基板の銅系金属膜は前記研磨パッド表面に固定、露出された研磨砥粒および供給された水を含む研磨組成物の存在下で研磨される。

【0030】(3) 研磨パッド表面に研磨砥粒を分散・仮固定し、この研磨パッド上に研磨砥粒を含まず、水を含む研磨組成物を供給する形態まず、ホルダ5により基板6上に形成した銅系金属膜が研磨パッド2に対向するように保持する。つづいて、供給管3から研磨砥粒を含まず、水を含む研磨組成物7を供給しながら、支持軸4により前記基板6を前記研磨パッド2に向けて所望の荷重を加え、さらに前記ホルダ5およびターンテーブル1を同方向に回転させる。このとき、前記研磨パッドに仮固定された研磨砥粒が前記基板の銅系金属膜と前記研磨パッドの間に供給されるため、前記基板の銅系金属膜はこの研磨砥粒と別途供給された水を含む研磨組成物の存在下で研磨される。

【0031】前記洗浄工程において、以下に説明する  
(a) 回転ブラシまたは(b)超音波の印加による物理的なスクラブを併用することを許容する。

【0032】(a) 前記半導体基板上の埋込み導電部材を含む絶縁膜に前記洗浄液を供給しながら、回転する円柱状のブラシを前記埋込み導電部材を含む絶縁膜表面に接触させるスクライブを併用して洗浄を行なう。

【0033】(b) 底部または側壁に超音波発生部材が取り付けられた容器内に前記組成の洗浄液を収容し、この洗浄液に埋込み導電部材が形成された半導体基板を浸漬した後、超音波発生部材を駆動して超音波を前記洗浄液に印加して、スクラブを併用する洗浄を行なう。

【0034】以上説明したように本発明に係る洗浄液は、少なくとも銅またはアルミニウムを含む金属と錯体を形成する化合物0.001重量%以上と、界面活性剤0.001重量%以上とを含む組成を有する。

【0035】このような洗浄液は、半導体装置、液晶表示装置または電子部品製造工程に使用することによって、従来の強酸、強アルカリの洗浄液を使用する時のようにデバイスにダメージを与えることなく、パーティクル、有機不純物および金属不純物を効果的に除去することができる。

【0036】また、本発明によれば半導体基板上の絶縁

膜に銅系金属からなる埋込み導電部材を研磨砥粒の存在下で化学機械研磨する方法により形成した後、前記組成の洗浄液により洗浄することによって、前記埋込み導電部材を含む絶縁膜表面のパーティクル、有機不純物および金属不純物を除去して清浄化することができる。その結果、パーティクルや金属不純物に等に起因する欠陥を防止した信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

【0037】特に、前記洗浄工程において(a)回転ブラシまたは(b)超音波の印加による物理的なスクラブを併用することによって、前記埋込み導電部材を含む絶縁膜表面のパーティクル、有機不純物および金属不純物をより効果的に除去して清浄化することができる。

【0038】

【実施例】以下、好ましい実施例を詳細に説明する。

【0039】(実施例1~5) まず、キナルジン酸とドデシル硫酸アンモニウムが水にそれぞれ0.1重量%溶解された組成の洗浄液(実施例1)、シュウ酸とドデシル硫酸アンモニウムが水にそれぞれ0.1重量%溶解された組成の洗浄液(実施例2)、トリメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)とドデシル硫酸アンモニウムが水にそれぞれ0.1重量%溶解された組成の洗浄液(実施例3)、アミノ酢酸(グリシン)とドデシル硫酸アンモニウムが水にそれぞれ0.1重量%溶解された組成の洗浄液(実施例4)および水にアミノ酢酸(グリシン)とドデシル硫酸アンモニウムがそれぞれ0.1重量%溶解され、かつアンモニアを添加したpH9の組成を有する洗浄液(実施例5)をそれぞれ調製した。

【0040】次いで、表面に熱酸化膜が形成された8インチシリコンウェハにCu膜を堆積し、このCu膜を前述した研磨装置を用いてθ-アルミナを研磨砥粒として含む研磨組成物で化学機械的研磨を行なうことにより強制的に汚染させた熱酸化膜付きシリコンウェハを用意した。つづいて、このシリコンウェハ表面に前記各洗浄液を供給しながら、PVA製ロールブラシを接触されるスクライブ洗浄をそれぞれ行なった。

【0041】このような洗浄後のウェハの残留金属量および残留パーティクル数を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0042】

【表1】

(5)

			残留金属汚染量 [ $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> ]					残留パーティクル数 [8インチ1枚当りの個数]		
			Na	Fe	Al	K	Cu	0.208 $\mu$ m	0.309 $\mu$ m	1.001 $\mu$ m
実施例 1	キナルジン酸＋ 界面活性剤	初期値	2.7	10	2.7	2.5	1.7	26	3	11
		処理後	1.5	9.7	2.9	0.0066	1.1	17	2	4
実施例 2	シュウ酸＋ 界面活性剤	初期値	1.1	7.8	2.1	0.37	12.0	34	13	15
		処理後	0.2	5.1	1.8	0.055	9.0	22	12	11
実施例 3	TMAH＋ 界面活性剤	初期値	4.6	2.0	3.8	0.56	4.0	15	2	4
		処理後	0.64	1.7	2.9	0.45	3.0	10	1	1
実施例 4	グリシン＋ 界面活性剤	初期値	3.9	4.4	4.4	3.9	1.6	19	3	4
		処理後	0.83	2.1	4.2	0.51	1.4	11	2	3
実施例 5	グリシン＋ 界面活性剤 ＋アルカリ剤	初期値	2.1	2.5	3.0	1.2	3.2	22	2	3
		処理後	0.91	2.3	2.5	0.43	1.3	8	1	1

【0043】前記表1から明らかなようにCuと錯体を形成する化合物と界面活性剤を含む実施例1～5の洗浄液は、金属不純物およびパーティクルに対して高い除去能力を示すことがわかる。

【0044】特に、Cuとキレート錯体を形成するキナルジン酸、グリシンを含む実施例1、4、5の洗浄液はCuに対して高い除去性能を有することがわかる。また、TMAHおよびグリシンを含む実施例3、4、5の洗浄液はパーティクルに対して高い除去性能を有することがわかる。さらに、グリシンを含みアルカリ剤が添加された実施例5の洗浄液はCuおよびパーティクルに対してより一層高い除去性能を有することがわかる。

【0045】（実施例6）まず、図2の（A）に示すように表面に図示しないソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板21上にCVD法により層間絶縁膜としての例えば厚さ1000nmのSiO<sub>2</sub>膜22を堆積した後、前記SiO<sub>2</sub>膜22にフォトリソ技術により配線層に相当する形状を有する深さ500nmの複数の溝23を形成した。つづいて、図2の（B）に示すように前記溝23を含む前記SiO<sub>2</sub>膜22上にスパッタ蒸着により厚さ15nmのTiNからなるバリア層24および厚さ600nmのCu膜25をこの順序で形成した。

【0046】次いで、前述した図1に示す研磨装置の基板ホルダ5に図2の（B）に示す基板21を逆さにして保持し、前記ホルダ5の支持軸4により前記基板をターンテーブル1上のローデル社製商品名；IC1000からなる研磨パッド2に500g/cm<sup>2</sup>の荷重を与え、前記ターンテーブル1およびホルダ5をそれぞれ103rpm、100rpmの速度で同方向に回転させながら、研磨組成物を供給管3から50ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給して前記基板21に形成したCu膜25およびバリア層24を前記SiO<sub>2</sub>膜22の表面

が露出するまで研磨した。ここで、前記銅系金属用研磨組成物として2-キノリンカルボン酸（キナルジン酸）0.67重量%、乳酸1.2重量%、ドデシル硫酸アンモニウム0.57重量%、ポリビニルピロリドン（PVP）0.4重量%、過酸化水素13.3重量%、 $\theta$ -アルミナ2.0重量%および水の組成を有するものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨組成物はCu膜との接触時のエッチングが全く起こらず、前記研磨パッドによる研磨時の研磨が進行した。このため、化学機械研磨工程において図2の（B）に示す凸状のCu膜25は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的に研磨され、さらに露出したバリア層24が研磨される、いわゆるエッチバックがなされた。その結果、図2の（C）に示すように前記溝23内にバリア層24が残存すると共に、前記バリア層24で覆われた前記溝23内に前記SiO<sub>2</sub>膜22表面と面一な埋込みCu配線層26が形成された。

【0047】次いで、水にアミノ酢酸（グリシン）とドデシル硫酸アンモニウムがそれぞれ0.1重量%溶解され、かつアンモニウムを添加したpH9の組成を有する洗浄液を前記埋込みCu配線層が形成されたSiO<sub>2</sub>膜表面に供給しながら、PVA製ロールブラシを接触されるスクライブ洗浄を行なった。

【0048】前記スクライブ洗浄後の埋込みCu配線層を含むSiO<sub>2</sub>膜表面を観察した。その結果、化学機械研磨工程等により表面に導入された金属不純物、パーティクルが除去され、極めて高い清浄度を有することが確認された。

【0049】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、デバイスに与えるダメージを抑制しつつ、パーティクル、有機不純物および金属不純物を除去することができ、半導体装置、液晶表示装置または電子部品製造工程等に有

(6)

効に適用することが可能な洗浄液を提供することができる。

【0050】また、本発明によれば半導体基板の絶縁膜に化学機械研磨法により銅の埋込み導電部材を形成した後、前記絶縁膜表の汚染物質を良好に清浄化することができ、高信頼性の半導体装置を製造し得る方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体装置の製造における研磨工程で使用する研磨装置を示す概略図。

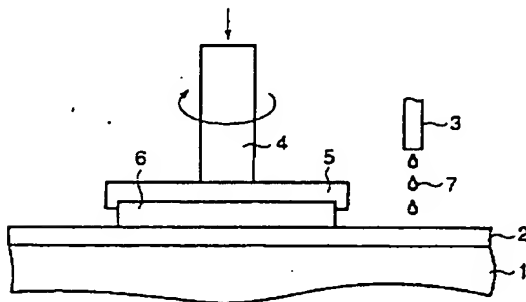
【図2】本発明の実施例6における半導体装置の製造工

程を示す断面図。

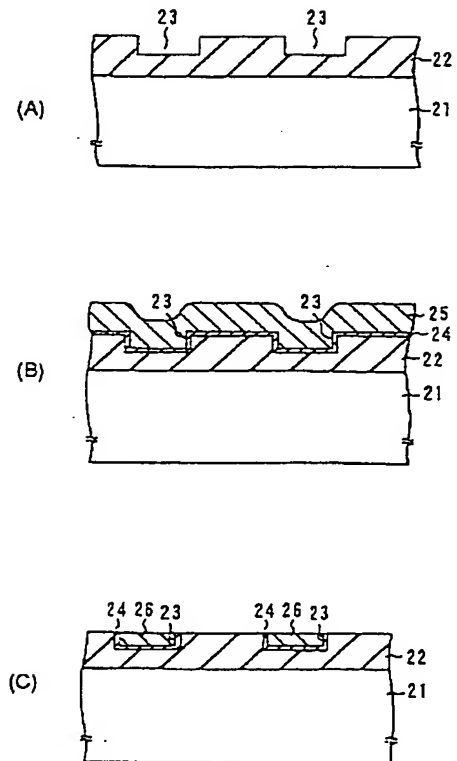
【符号の説明】

- 1…ターンテーブル、  
2…研磨パッド、  
3…供給管、  
5…ホルダ、  
21…シリコン基板、  
22…SiO<sub>2</sub>膜、  
23…溝、  
26…埋込み配線層。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C11D 17/08

H01L 21/3205

識別記号

40

F I

C11D 17/08

H01L 21/88

テ-マ-ド (参考)

K

(72) 発明者 松井 嘉孝

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(7)

F ターム(参考) 4H003 AB18 AB46 BA12 DA15 DC04  
 EA23 EB07 EB13 EB19 EB20  
 ED02 FA07  
 5F033 GG04 HH07 HH11 HH12 HH17  
 HH18 HH19 HH21 HH30 HH32  
 HH33 HH34 NN07 PP15 PP19  
 PP26 QQ48 QQ49 QQ93 QQ96  
 RR03 RR04 RR05 RR06 RR14  
 RR15